

암모니아 - 붕산 용액 흡수법 -

2024

자외선/가시선 분광법

(ammonia - boric acid solution absorption -
ultraviolet/visible spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 대기 중 암모니아의 농도를 분석하기 위한 시험기준이다. 대기 중 암모니아를 붕산 흡수 용액에 흡수시켜 채취한다. 채취된 분석용 시료에 페놀-나이트로프로시드소듐 용액과 하이포아염소산소듐 용액을 가하고 암모늄이온과 반응시켜 생성되는 인도페놀류의 흡광도를 측정하여 암모니아를 정량한다.

1.2 적용범위

대기 중 악취물질로, 배출허용기준의 지정악취물질로 구분되며 부지경계선에서 채취한다.

1.3 간섭물질

입자상물질에 포함된 암모늄염이 같이 정량될 가능성이 있다. 그리고 입자상물질을 제거하기 위하여 필터를 사용하면 기체상 암모니아가 제거될 수도 있다. 구리이온이 존재하면 발색을 방해하여 음의 방해가 발생한다.

2.0 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기

자외선/가시선 분광기 : 640 nm에서 흡광도를 측정할 수 있는 것

3.2 기구

3.2.1 시료채취장치

대기 중 암모니아를 채취하기 위한 다음의 부분들을 포함하여야 한다. 시료채취장치의 일반적인 구성도는 그림 1과 같다.

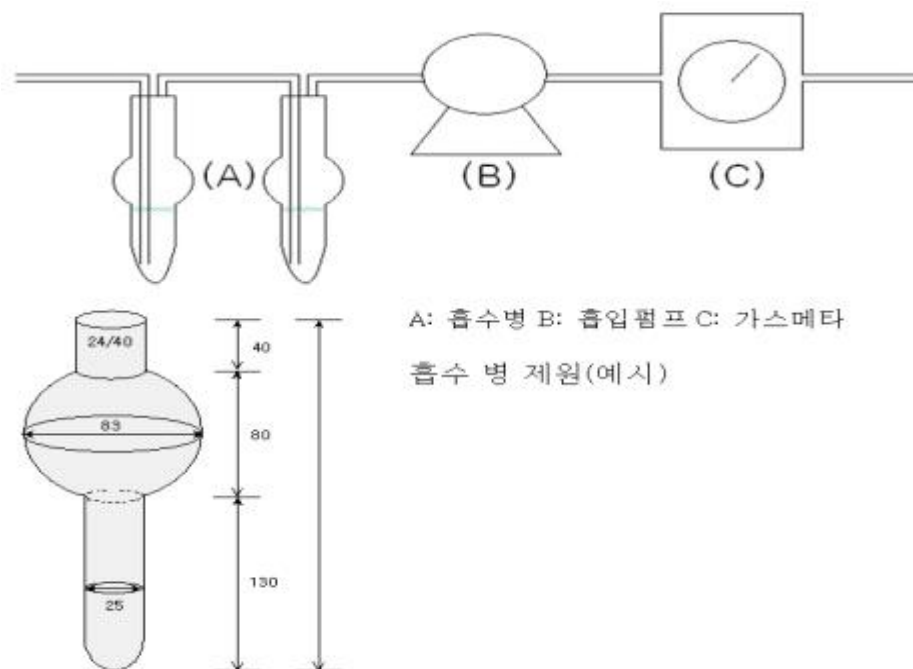


그림 1. 시료채취장치

3.3 흡수병 ^[1]

흡수병은 붕산 용액 20 mL를 담을 수 있는 경질유리 재료의 여과구가 있는 것을 사용하며, 그림 1과 같이 흡수병 상단부가 볼록한 모양의 것이어야 한다. 이 장치는 붕산 용액 20 mL를 담은 흡수병 2 개를 직렬로 연결시킬 수 있어야 한다.

[1] 흡수병은 붕산 용액 20 mL으로 시료채취 시 붕산 용액의 비산 방지를 위하여 그림 1과 같은 구조를 갖추어야 하고 전체 부피 200 mL 정도가 적당하다. 흡입기체가 붕산 용액으로 접촉되는 끝 부분은 산기관 형태의 구조가 적당하다.

3.4 흡입 펌프

흡수병을 장치한 상태에서 10 L/min 이상의 공기를 흡입할 수 있어야 한다.

3.5 유량계

유량계는 1 L/min ~ 15 L/min의 범위의 유량을 측정할 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

4.1.1 붕산 용액

붕산 5 g을 정제수에 녹여 전량을 1 L로 한다.

4.1.2 페놀 - 나이트로프루시드소듐 ^[2] 용액

페놀 5 g, 나이트로프루시드소듐 25 mg을 정제수에 용해하여 전량을 500 mL로 한다. 이 용액은 차고 어두운 곳에 보존하고 조제한 후 1 개월 이상 경과한 것은 사용하지 않는다.

4.1.3 하이포아염소산소듐 용액

하이포아염소산소듐 용액 ^[3](유효염소 3 % ~ 10 %) 60/C mL (여기에서 C는 조제시에 정량한 하이포아염소산소듐 (NaOCl)의 유효염소 농도(단위 %))와 수산화소듐 10 g 및 인산수소소듐 12 수화물 35.8 g을 정제수에 용해하여 전량을 1 L로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 조제한다.

[2] 다른 이름은 펜타시아노 나이트로실 암모늄 철(III) 나트륨 2수화물 (sodium nitroprusside, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FW= 297.95)

[3] 하이포아염소산소듐 용액의 유효염소 농도는 구입 시에 10 % 전후이지만 시간이 지나면 감소되므로 사용할 때마다 유효염소 농도를 구한다.

하이포아염소산소듐 용액의 유효염소 농도 (원액)를 구하는 방법은 다음과 같다.
 하이포아염소산소듐 용액 10 mL를 부피플라스크 200 mL에 넣어 물을 표선까지 가한다. 이 10 mL를 부피 300 mL의 마개달린 삼각플라스크에 넣어 물을 가해 액 100 mL로 한다. 아이오딘화포타슘 1 g ~ 2 g 및 아세트산 (1 + 1) 6 mL를 넣어 마개를 막고 잘 흔들어 섞어 어두운 곳에 약 5 분간 방치한 다음 50 mmol/L 싸이오황산소듐으로 적정하고 용액의 황색이 옅아지면 지시약으로서 전분 용액(1 w/v %) 1 mL를 넣고, 아이오딘화 전분의 푸른색이 사라질 때까지 적정한다. 따로 바탕시험으로서 물 10 mL를 넣어 똑같이 작업하여 적정 값을 보정한다. 이때 사용한 50 mmol/L 싸이오황산소듐 용액의 “a” mL와 factor로부터 다음 식에 의해 유효 염소농도를 계산한다.

$$\text{유효염소농도}(W/V\%) = \frac{a \times f \times (200/10)}{1/20 \text{회석하이포아염소산소듐용액}(mL)} \times 0.001773 \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 50 mmol/L 싸이오황산소듐용액의 소비량 (mL)
 f : 50 mmol/L 싸이오황산소듐용액의 역가

4.2 표준용액 ^[4]

4.2.1 표준용액 조제

130 ℃에서 건조한 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄) 0.295 g을 정제수에 녹여 전량을 1 L로 한다. 이것의 일부를 취하여 붕산 용액으로 50 배 희석한다. 이 용액은 1 mL는 암모니아 2 μL (0 ℃, 1 기압)에 상당하는 암모늄이온을 함유한다.

4.2.2 검정곡선의 작성

암모니아 표준용액 0 mL ~ 40 mL를 단계적으로 취하여 각각 붕산 용액을 가하여 50 mL로 한 후, 이 용액 10 mL를 시험관으로 취한다. 이 용액들을 분석용 시료의 흡광도 측정과 같은 방법으로 조작하여 검정곡선을 작성한다.

[4] 암모니아 표준용액은 갈색 병에 넣어 냉장고 보존으로 1 년 정도 안정하다. 사용 기간 내라도 앞에서 한 측정값과 상당히 차이를 나타낼 경우는 사용하지 말고 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취장치에 시료를 10 L/min의 유량으로 흡입하여 5 분 이내 시료채취가 이루어 지도록 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 분석 전 준비

6.1.1 감도

6.1.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동상태로 하여 바탕선의 안정상태를 확인한다.

6.2 분석기기의 설치 조건

6.2.1 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용되는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식 기체나 먼지가 적고, 실온 5 °C ~ 35 °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

6.2.2 전기관계

공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다. 접지저항 10 Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

6.2.3 내부정도관리 방법

6.2.3.1 방법검출한계

암모니아 분석의 방법검출한계는 0.01 ppm 이하이어야 한다.

6.2.3.2 검정곡선 측정

암모니아 표준용액을 새로 조제하여 “4.2.2 검정곡선의 작성”에 따라 흡광도를 측정하고 검정곡선을 작성한다. 이때 검정곡선의 결정계수는 $R^2 = 0.98$ 이상이어야 한다.

6.2.3.3 바탕시험

시료의 분석과정 “7.2 흡광도 측정”에 따른 동일한 3 개 이상의 바탕시료를 분석한다.

6.2.3.4 정밀도

중간단계의 표준용액을 시료의 분석과정과 동일한 방법으로 3 개 이상 분석하여 상대 표준편차 (RSD %)값을 구한다. 상대표준편차는 10 % 이내여야 한다.

6.2.3.5 정도관리 주기

내부정도관리 주기는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석기기의 주요부품 교체, 수리 분석자의 변경 시 등 수시로 한다.

6.2.3.6 정도관리 결과 보관

내부정도관리 분석결과와 분석 시 얻어진 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관하여야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 시료의 조제

채취 후 2 개의 흡수병 중의 봉산 용액을 합하여 부피 50 mL 눈금플라스크에 옮긴다. 다시 흡수병의 내부를 채취용액으로 씻은 용액을 눈금플라스크에 옮기고 전량을 50

mL로 한다. 이 용액 10 mL를 시험관에 옮기고 분석용 시료로 사용한다.

7.2 흡광도 측정

분석용 시료에 페놀-나이트로프루시드소듐 용액 5 mL를 가하여 잘 흔들어 섞은 후, 하이포아염소산소듐 용액 5 mL를 혼합하여 25 ℃ ~ 30 ℃에서 1 시간 방치한 후, 640 nm 파장에서 흡광도를 측정한다. 바탕시료는 붕산 용액 10 mL를 분석용 시료와 같은 방법으로 조작하여 사용한다.

8.0 결과보고

8.1 농도 계산

4.2.2의 검정곡선에 의하여 분석용 시료 중의 암모니아의 량 (25 ℃, 1 기압)을 구하고 다음 식에 의하여 대기 중의 암모니아 농도를 구한다.

8.1.1 암모니아 농도

$$C = \frac{5A}{V \times \frac{298}{273 + t} \times \frac{P}{760}} \quad (\text{식 2})$$

여기서, C : 대기 중 암모니아 농도 (ppm : $\mu\text{mol/mol}$)

A : 분석용 시료 중의 암모니아 량 (μL)

V : 유량계에서 측정한 흡입량 (L)

t : 유량계의 온도 (℃)

P : 시료채취 시의 대기압 (mmHg)

5 : 전체 붕산 용액 시료량 (50 mL) / 분석용 시료량 (10 mL)

8.2 결과의 표시

암모니아의 자외선/가시선분광법의 분석결과는 ppm 단위의 소수점 둘째 자리까지 결과를 산출하고 소수점 첫째자리로 결과표기 (유효자리숫자 맺음법은 KS표준 KS Q 5002에 따른다), 암모니아의 분석결과는 V/V ppm으로 $\mu\text{mol/mol}$ 과 같이 사용할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 Tetlow, J.A. and A.L. Wilson, An Absorptionmetric method for determining ammonia in boiler feed-water. *Analyte*, 89, 453-465. (1996).

9.2 Rommers, P.J. and J. Visser, Spectrometric determination of micro amounts of nitrogen as indophenol, *Analyst*, 94, 653-658, (1969).

10.0 “내용 없음”